

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-051941

(43)Date of publication of application : 19.02.2004

(51)Int.Cl.

C08F220/18
G02B 1/04

(21)Application number : 2003-018530

(71)Applicant : JSR CORP

NIPPON TOKUSHU COATING KK

(22)Date of filing : 28.01.2003

(72)Inventor : ITAI SHINGO

FUTAMI SATOSHI

TAKASE HIDEAKI

YAMAGUCHI KEIICHI

TANABE TAKAYOSHI

(30)Priority

Priority number : 2002159899

Priority date : 31.05.2002

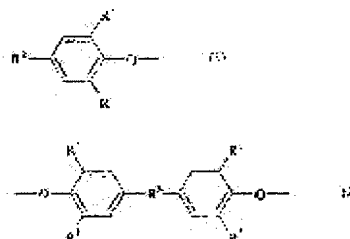
Priority country : JP

(54) PHOTOCURABLE COMPOSITION AND OPTICAL MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocurable composition which gives a cured product having excellent heat resistance, small in deformation and useful, in particular, as an optical member.

SOLUTION: The photocurable composition comprises the following components (A)–(C): (A) is at least one (meth)acrylate having a structure represented by formulae (1) and (2), respectively, [in the formulae (1) and (2), R₁ is a hydrogen atom or a halogen atom other than fluorine; R₂ is a hydrogen atom, a halogen atom other than fluorine, Ph–C(CH₃)₂–, Ph– or a 1–20C alkyl group; and R₃ is –CH₂–, –S– or –C(CH₃)₂–], (B) is a tri- or more functional (meth)acrylate different from (A), and (C) is a photoradical polymerization initiator. The composition comprises methacrylate compounds by the amount of 5–50 wt.% of the total amount of the acrylic components.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-51941

(P2004-51941A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004. 2. 19)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 220/18

G02B 1/04

F I

C08F 220/18

G02B 1/04

テーマコード (参考)

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-18530 (P2003-18530)
 (22) 出願日 平成15年1月28日 (2003. 1. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-159899 (P2002-159899)
 (32) 優先日 平成14年5月31日 (2002. 5. 31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004178
 J S R 株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (71) 出願人 592109732
 日本特殊コーティング株式会社
 茨城県新治郡新治村大字沢辺57番地1
 (74) 代理人 110000084
 特許業務法人アルガ特許事務所
 (72) 発明者 板井 信吾
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 ェイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 二見 聡
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 ェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

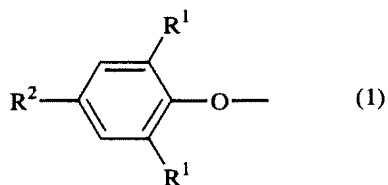
(54) 【発明の名称】 光硬化性組成物および光学部材

(57) 【要約】

【解決手段】 次の成分 (A) ~ (C) :

(A) 式 (1)

【化 1】



(1)

および式 (2)

【化 2】

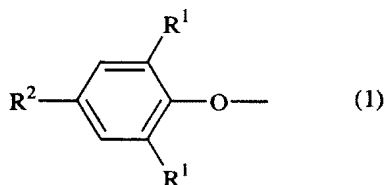
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の成分 (A) ～ (C) :

(A) 式 (1)

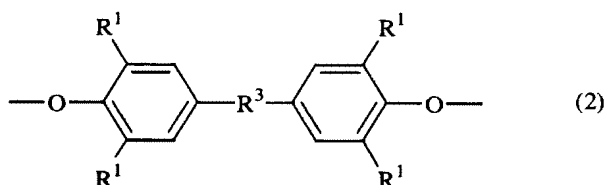
【化 1】



10

および式 (2)

【化 2】



20

(式 (1) および式 (2) において R^1 は水素原子、またはフッ素を除くハロゲン原子を示し、 R^2 は水素原子、フッ素を除くハロゲン原子、 $Ph-C(CH_3)_2-$ 、 $Ph-$ 、または炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を示し、 R^3 は $-CH_2-$ 、 $-S-$ または $-C(CH_3)_2-$ を示す)

で表される構造を有する (メタ) アクリレートのうち少なくとも一種、

(B) (A) と異なる 3 官能以上の (メタ) アクリレート、

(C) 光ラジカル重合開始剤

を含有し、かつ、組成物中の全アクリル系成分の 5 ～ 50 重量% がメタクリレート化合物であることを特徴とする光硬化性組成物。

30

【請求項 2】

硬化物の 25℃ における屈折率が 1.55 以上である請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 3】

硬化物の軟化点が 40℃ 以上である請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性組成物。

【請求項 4】

光学部材形成用である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の光硬化性組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の光硬化性組成物を硬化させてなる光学部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40

【発明の属する技術分野】

本発明は、光硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、液晶表示装置のバックライトに使用されるプリズムレンズシート、プロジェクションテレビ等のスクリーンに使用されるフレネルレンズシートやレンチキュラレンズシート等のレンズシートのレンズ部、またはこのようなシートを用いたバックライト等の光学部材形成に有用な光硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ等のレンズは、プレス法、キャスト法等の手法により製造されてきたが、両手法ともレンズの製作に長い時間を要し、生産性が悪か

50

った。このような問題点を解決するために、近年、紫外線硬化性樹脂を用いてレンズを製作する検討がなされている。具体的には、レンズ形状の付いた金型と透明樹脂基板との間に紫外線硬化性組成物を流し込み、基板側より紫外線を照射し、該組成物を硬化させることで短時間でレンズを製造することができる。

【 0 0 0 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、最近、硬質のレンズシートにおいて、その製造時にシートに反りが生じたり、あるいはレンズシートが使用条件により 60℃ 程度の高温下で使用されその後室温に戻された際にレンズ形状が変形し、得られる映像に歪みが生じる場合があるという問題があった。

従って、本発明の目的は、耐熱性に優れ、かつ変形の小さい、特に光学部材として有用な硬化物を与える光硬化性組成物を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【 課題を解決するための手段 】

そこで本発明者は、種々検討した結果、特定の構造を有する（メタ）アクリレートを少なくとも 2 種、および光ラジカル重合開始剤を組み合わせた光硬化性組成物であって、組成物中の全アクリル系成分の 5～50 重量%がメタクリレート化合物であるものが、変形が小さく、かつ耐熱性に優れ、特に光学部材に有用な硬化物を与えることを見出し、本発明を完成した。

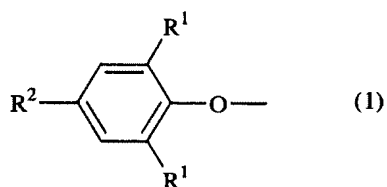
【 0 0 0 5 】

すなわち、本発明は、次の成分（A）～（C）：

（A）式（1）

【 0 0 0 6 】

【 化 3 】

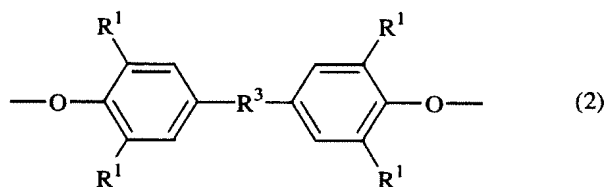


【 0 0 0 7 】

および式（2）

【 0 0 0 8 】

【 化 4 】



【 0 0 0 9 】

（式（1）および式（2）において R¹ は水素原子、またはフッ素を除くハロゲン原子を示し、R² は水素原子、フッ素を除くハロゲン原子、Ph—C（CH₃）₂—、Ph—、または炭素数 1～20 のアルキル基を示し、R³ は—CH₂—、—S—または—C（CH₃）₂—を示す）

で表される構造を有する（メタ）アクリレートのうち少なくとも一種、

（B）（A）と異なる 3 官能以上の（メタ）アクリレート、

（C）光ラジカル重合開始剤

10

20

30

40

50

を含有し、かつ、組成物中の全アクリル系成分の5～50重量%がメタクリレート化合物であることを特徴とする光硬化性組成物；並びに当該光硬化性組成物を硬化させてなる光学部材を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明に使用される（A）成分は、前記式（1）および（2）で表される構造を有する（メタ）アクリレートのうち少なくとも一種である。

【0011】

式（1）および（2）中、 R^1 で示されるフッ素原子以外のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子が挙げられ、このうち臭素原子が好ましい。

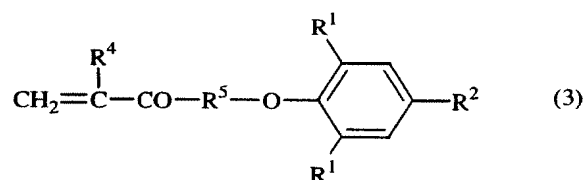
10

【0012】

式（1）の構造を有する（メタ）アクリレートとしては、次式（3）

【0013】

【化5】



20

【0014】

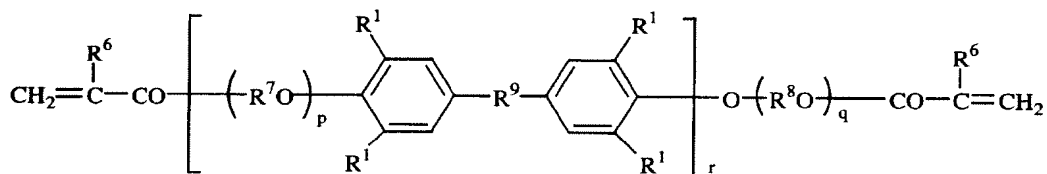
（式中、 R^4 は水素原子またはメチル基を示し、 R^5 は $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-$ 、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_n-$ または $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ を示し、 m および n はそれぞれ0～10の数を示し、 R^1 および R^2 は前記と同じ）で表される化合物が好ましい。

【0015】

また、式（2）の構造を有する（メタ）アクリレートとしては、式（4）

【0016】

【化6】



(4)

30

【0017】

（式中、 R^6 は水素原子またはメチル基を示し、 R^7 および R^8 は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ を示し、 R^9 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示し、 p 、 q および r はそれぞれ0～10の数を示し、 R^1 は前記と同じ）

40

で表される化合物が好ましい。

【0018】

（A）成分のうち式（1）で表される構造を有する（メタ）アクリレートとしては、例えばフェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシ-2-メチルエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、4-フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、3-（2-フェニルフェニ

50

ル) -2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、エチレンオキシドを反応させた p-クミルフェノールの (メタ) アクリレート、2-ブロモフェノキシエチル (メタ) アクリレート、4-ブロモフェノキシエチル (メタ) アクリレート、2, 4-ジブロモフェノキシエチル (メタ) アクリレート、2, 6-ジブロモフェノキシエチル (メタ) アクリレート、2, 4, 6-トリブロモフェニル (メタ) アクリレート、2, 4, 6-トリブロモフェノキシエチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。中でも、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシエトキシエチル (メタ) アクリレート、エチレンオキシドを反応させた p-クミルフェノールの (メタ) アクリレート、2, 4, 6-トリブロモフェノキシエチル (メタ) アクリレート等が特に好ましい。

【0019】

また、(A) 成分のうち式 (2) で表される構造を有する (メタ) アクリレートとしては、エチレンオキシド付加ビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、エチレンオキシド付加テトラブロモビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、プロピレンオキシド付加ビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、プロピレンオキシド付加テトラブロモビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるビスフェノール A エポキシ (メタ) アクリレート、テトラブロモビスフェノール A ジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるテトラブロモビスフェノール A エポキシ (メタ) アクリレート、ビスフェノール F ジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるビスフェノール F エポキシ (メタ) アクリレート、テトラブロモビスフェノール F ジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるテトラブロモビスフェノール F エポキシ (メタ) アクリレート等が挙げられる。中でも、エチレンオキシド付加ビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、エチレンオキシド付加テトラブロモビスフェノール A (メタ) アクリル酸エステル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと (メタ) アクリル酸とのエポキシ開環反応で得られるビスフェノール A エポキシ (メタ) アクリレート、テトラブロモビスフェノール A エポキシ (メタ) アクリレート等が特に好ましい。

【0020】

式 (1) で表される構造を有する市販品としては、アロニックス M113、M110、M101、M102、M5700、TO-1317 (以上、東亜合成 (株) 製)、ビスコート #192、#193、#220、3BM (以上、大阪有機化学工業 (株) 製)、NK エステル AMP-10G、AMP-20G (以上、新中村化学工業 (株) 製)、ライトアクリレート PO-A、P-200A、エポキシエステル M-600A、ライトエステル PO (以上、共栄社化学 (株) 製)、ニューフロンティア PHE、CEA、PHE-2、BR-30、BR-31、BR-31M、BR-32 (以上、第一工業製薬 (株) 製) 等が挙げられる。

【0021】

式 (2) で表される構造を有する (メタ) アクリレートの市販品としては、ビスコート #700、#540 (以上、大阪有機化学工業 (株) 製)、アロニックス M-208、M-210 (以上、東亜合成 (株) 製)、NK エステル BPE-100、BPE-200、BPE-500、A-BPE-4 (以上、新中村化学 (株) 製)、ライトエステル BP-4EA、BP-4PA、エポキシエステル 3002M、3002A、3000M、3000A (以上、共栄社化学 (株) 製)、KAYARAD R-551、R-712 (以上、日本化薬 (株) 製)、BPE-4、BPE-10、BR-42M (以上、第一工業製薬 (株) 製)、リポキシ VR-77、VR-60、VR-90、SP-1506、SP-1506、SP-1507、SP-1509、SP-1563 (以上、昭和高分子 (株) 製)、ネオポール V779、ネオポール V779MA (日本ユピカ (株) 製) 等が挙げられる。

【0022】

これらの (A) 成分は、単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0023】

10

20

30

40

(A) 成分は、全組成物中に、40～90重量%、特に50～80重量%配合されるのが好ましい。配合量の下限は屈折率の点から上記範囲が好ましい。配合量の上限は、粘度と硬化物の耐熱性の両立の点から上記範囲が好ましい。

【0024】

(B) 成分は、(A) と異なる3官能以上の(メタ)アクリレートであり、当該(メタ)アクリレートとしては、3価以上の多価アルコールの(メタ)アクリレート、例えばトリメチロールプロパンリト(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0025】

市販品としては、アロニックスM305、M309、M310、M315、M320、M350、M360、M408(以上、東亜合成(株)製、ビスコート#295、#300、#360、GPT、3PA、#400(以上、大阪有機化学工業(株)製)、NKエステルTMP T、A-TMP T、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMM T(以上、新中村化学(株)製)、ライトアクリレートTMP-A、TMP-6EO-3A、PE-3A、PE-4A、DPE-6A(以上、共栄社化学(株)製、KAYARAD PET-30、GPO-303、TMP TA、TPA-320、DPHA、D-310、DPCA-20、DPCA-60(以上、日本化薬(株)製)等が挙げられる。

【0026】

(B) 成分は、全組成物中に、5～15重量%、特に5～10重量%配合されるのが好ましい。配合量の下限は硬化物の耐熱性の点から上記範囲が好ましい。配合量の上限は屈折率の低下防止の点から、上記範囲が好ましい。

20

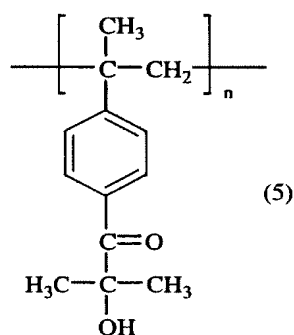
【0027】

(C) 成分は、光ラジカル重合開始剤であり、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、下記式(5)で表される開始剤等が挙げられる。

30

【0028】

【化7】



10

【0029】

(式中、nは1～5の数を示す)

【0030】

光ラジカル重合開始剤の市販品としては、例えばIrgacure 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI 1700、CGI 1750、CGI 11850、CG 24-61、Darocur 1116、1173（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、Lucirin LR 8728（BASF社製）、ユベクリル P 36（UCB社製）、KIP 150（ランベルティ社製）等が挙げられる。これらの中で、Irgacure 184およびKIP 150が好ましく、KIP 150は耐熱性改善、反り低減の点で特に好ましい。

20

【0031】

(C)成分は、全組成物中に、0.01～10重量%、特に0.5～7重量%配合されるのが好ましい。配合量の上限は組成物の硬化特性や硬化物の力学特性および光学特性、取り扱い等の点からこの範囲が好ましく、配合量の下限は、硬化速度の低下防止の点からこの範囲が好ましい。

【0032】

本発明の組成物にはさらに光増感剤を配合することができ、当該光増感剤としては、例えばトリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等が挙げられ、市販品としては、例えばユベクリル P 102、103、104、105（以上、UCB社製）等が挙げられる。

30

【0033】

本発明では、任意成分として前記(A)～(C)成分以外の、(メタ)アクリロイル基、またはビニル基を含有する化合物（以下、「不飽和モノマー」という）を使用することができる。このような不飽和モノマーとしては、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等のビニルモノマー；イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシ

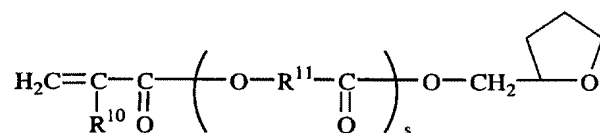
40

50

ル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、t－オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7－アミノ－3，7－ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシブチルビルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2－エチルヘキシルビニルエーテルおよび下記式（6）、（7）

【 0 0 3 4 】

【 化 8 】



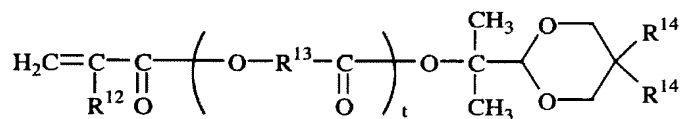
(6)

【 0 0 3 5 】

（式中、 R^{10} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{11} は炭素数 2 ～ 8 のアルキレン基を示し、s は 1 ～ 8 の数を示す）

【 0 0 3 6 】

【 化 9 】



(7)

【 0 0 3 7 】

（式中、 R^{12} および R^{14} はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基を示し、 R^{13} は炭素数 2 ～ 8 のアルキレン基を示し、t は 1 ～ 8 の数を示す）

で表される単官能モノマー等が挙げられるほか、（メタ）アクリロイル基やビニル基を分子中に 2 つ有する不飽和モノマーとして、1，4－ブタンジオールジアクリレート、1，6－ヘキサジオールジアクリレート、1，9－ノナンジオールジアクリレートなどのアルキルジオールジアクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートなどのポリアルキレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンメタノールジアクリレート等が挙げられる。中でも、アクリロイルモルホリン、N－ビニルピロリドン、N－ビニルカプロラクタム、1，6－ヘキサジオール

10

20

30

40

50

ルジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート等が特に好ましい。

【0038】

本発明の硬化性組成物には、さらにウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを配合してもよい。ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリテトラメチルグリコール等のポリエーテルポリオール；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸等の二塩基酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のジオールの反応によって得られるポリエステルポリオール；ポリε-カプロラクトン変性ポリオール；ポリメチルバレロラクトン変性ポリオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のアルキルポリオール；エチレンオキシド付加ビスフェノールA、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA等のビスフェノールA骨格アルキレンオキシド変性ポリオール；エチレンオキシド付加ビスフェノールF、プロピレンオキシド付加ビスフェノールF等のビスフェノールF骨格アルキレンオキシド変性ポリオール、又はそれらの混合物とトリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートから製造されるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー等が挙げられる。ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、本発明の硬化性組成物の粘度を適度に保つ上で好ましい。

ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーの配合量は、本発明の硬化性組成物中に4. 99～40重量%が好ましく、4. 99～20重量%がさらに好ましい。

【0039】

これら市販品のモノマーとしては、例えばアロニックスM120、M-150、M-156、M-215、M-220、M-225、M-240、M-245、M-270（以上、東亜合成（株）製）、AIB、TBA、LA、LTA、STA、ビスコート#155、IBXA、ビスコート#158、#190、#150、#320、HEA、HPA、ビスコート#2000、#2100、DMA、ビスコート#195、#230、#260、#215、#335HP、#310HP、#310HG、#312（以上、大阪有機化学工業（株）製）、ライトアクリレートIAA、L-A、S-A、BO-A、EC-A、MTG-A、DMP-A、THF-A、IB-XA、HOA、HOP-A、HOA-MPL、HOA-MPE、ライトアクリレート3EG-A、4EG-A、9EG-A、NP-A、1, 6HX-A、DCP-A（以上、共栄社化学（株）製）、KAYARADTC-110S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620（以上、日本化薬（株）製）、FA-511A、512A、513A（以上、日立化成（株）製）、VP（BASF製）、ACMO、DMAA、DMAPAA（以上、興人（株）製）等が挙げられる。

【0040】

ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、（a）ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート、（b）有機ポリイソシアネート及び（c）ポリオールの反応物として得られるものであるが、（a）ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートと（b）有機ポリイソシアネートを反応させた後、次いで（c）ポリオールを反応させた反応物であることが好ましい。

【0041】

本発明の硬化性組成物には、メタクリレート化合物を、組成物中の全アクリル系成分の5～50重量%、好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは15～40重量%含有する。メタクリレート化合物の含有量が5重量%以上であると耐熱性の点で好ましく、50重量%以下であると硬化時の反りの点で好ましい。ここで、全アクリル系成分とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の総和をいう。ここで、全アクリル系成分には、

ウレタンアクリレートオリゴマーも含まれるが、不飽和モノマーのうちビニルモノマーやウレタンメタクリレートオリゴマーは含まれない。

【0042】

さらにまた、上記成分以外に必要な応じて各種添加剤として、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、塗面改良剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、着色剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤、離型剤等を必要に応じて配合することができる。

【0043】

ここで、酸化防止剤としては、例えば I r g a n o x 1 0 1 0、1 0 3 5、1 0 7 6、1 2 2 2（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、A n t i g e n P、3 C、F R、G A-8 0（住友化学工業（株）製）等が挙げられ、紫外線吸収剤としては、例えば T i n u v i n P、2 3 4、3 2 0、3 2 6、3 2 7、3 2 8、3 2 9、2 1 3（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、S e e s o r b 1 0 2、1 0 3、1 1 0、5 0 1、2 0 2、7 1 2、7 0 4（以上、シプロ化成（株）製）等が挙げられ、光安定剤としては、例えば T i n u v i n 2 9 2、1 4 4、6 2 2 L D（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、サノール L S 7 7 0（三共（株）製）、S u m i s o r b T M-0 6 1（住友化学工業（株）製）等が挙げられ、シランカップリング剤としては、例えば γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、市販品として、S H 6 0 6 2、6 0 3 0（以上、東レ・ダウ コーニング・シリコーン（株）製）、K B E 9 0 3、6 0 3、4 0 3（以上、信越化学工業（株）製）等が挙げられ、塗面改良剤としては、例えばジメチルシロキサンポリエーテル等のシリコーン添加剤が挙げられ、市販品としては D C-5 7、D C-1 9 0（以上、ダウ コーニング社製）、S H-2 8 P A、S H-2 9 P A、S H-3 0 P A、S H-1 9 0（以上、東レ・ダウ コーニング・シリコーン（株）製）、K F 3 5 1、K F 3 5 2、K F 3 5 3、K F 3 5 4（以上、信越化学工業（株）製）、L-7 0 0、L-7 0 0 2、L-7 5 0 0、F K-0 2 4-9 0（以上、日本ユニカー（株）製）等が挙げられ、離型剤としてはプライサーフ A 2 0 8 F（第一工業製薬（株）製）等が挙げられる。

【0044】

本発明の組成物は、前記各成分を常法により混合して製造することができる。このようにして調製される本発明の組成物の粘度は、通常 2 0 0 ~ 5 0, 0 0 0 c p / 2 5 °C、好ましくは 5 0 0 ~ 3 0, 0 0 0 c p / 2 5 °C である。粘度が高すぎると、レンズを製造する際、塗布むらやうねりが生じたり、目的とするレンズ厚を得るのが難しくなり、レンズとしての性能を十分に発揮できない。逆に低すぎるとレンズ厚のコントロールが難しく、一定厚の均一なレンズを形成できない場合がある。

【0045】

本発明の組成物を放射線によって硬化させることにより、得られる硬化物は以下の物性を有するものであることが特に好ましい。一つは、その硬化物の 2 5 °C での屈折率が好ましくは 1. 5 5 以上、より好ましくは 1. 5 6 以上である。屈折率が 1. 5 5 未満であると、本組成物を用いてプリズムレンズシートを形成した場合、十分な正面輝度を確保することができない場合が生ずる。

【0046】

さらに、その硬化物の軟化点は、4 0 °C 以上、特に 5 0 °C 以上であるのが好ましい。軟化点が 4 0 °C 未満の場合は耐熱性が十分でない場合がある。

【0047】

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0048】

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 5

表 1 記載の各成分を仕込み、液温度を 50～60℃に制御しながら 1 時間攪拌し、粘度 500～10000 cps / 25℃の液状硬化性組成物を得た。表 1 に記載の各成分の添加量は、重量部である。

表 1 のウレタンアクリレートは、以下の方法により合成した。攪拌機を備えた反応容器に 2, 4-トリレンジイソシアネート 35.47 重量%、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫 0.08 重量%、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール 0.02 重量%を仕込んだ。攪拌しながら温度が 30℃以下に保たれるように 2-ヒドロキシエチルアクリレート 23.65 重量%を滴下した。滴下終了後、30℃で 1 時間反応させた。次に、ビスフェノール A エチレンオキシド付加ジオール（エチレンオキシド構造単位の数 = 4；平均分子量 = 400）を 40.77 重量%加え、50～70℃で 2 時間反応を続けた。残留イソシアネートが 0.1 重量%以下になった時を反応終了とした。

【0049】

<評価法>

1. 屈折率の測定

ガラス板上にアプリケーションバーを用いて液状硬化性組成物を塗布し、それに空気雰囲気下、1.0 J/cm²の紫外線を照射し、厚さ 200 μm の硬化膜を得た。JIS K 7105 に従い、アタゴ（株）製アッペ屈折計を用いて、この硬化膜の 25℃における屈折率を測定した。

【0050】

2. 透明性評価

125 μm 厚のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にアプリケーションバーを用いて液状硬化性組成物を 40 μm 厚になるように塗布し、それに窒素雰囲気下、250 mJ/cm²の紫外線を照射し、硬化膜を得た。得られた硬化膜の透明性を目視にて観察し、異物、塗りムラ、はじき、白濁、失透等の異常発生の有無を判定した。これらの異常のいずれも見られない場合を○、いずれか一つでも見られる場合を×とした。

【0051】

3. 耐熱性評価

透明性評価と同様にして、硬化膜を得た。次いで、本サンプルを 1 cm 角にカットし、セイコー電子工業製熱機械分析装置（TMA）を用いて、温度を変えながら試験片に 5 mm φ の円柱状の石英棒を 20 gf の荷重で押し付け、試験片厚の変位量を測定した。この際、昇温速度を 5℃/分とした。変位量は昇温とともに増加するが、減少に転じる変曲点を軟化点として測定した。変曲点が 50℃未満であると、本硬化性組成物でレンズシートを作製した場合、高温でレンズ形状が変形し不具合が生じる恐れがあるため「×」とし、50℃以上 60℃未満の場合を「○」、60℃以上の場合を「◎」とした。

本測定は紫外線の照射直後、硬化膜をさらに 60℃で 3 日間加熱した後に行った。

【0052】

4. 反り測定

透明性評価と同様にして、硬化膜を得た。次いで、本サンプルを 8 cm 角にカットし、硬化塗膜を上面にして平坦な机の上に置き、机からのサンプル四隅の高さを測定し、その平均値を反り量と定義した。反り量が 20 mm を超えると、本硬化性組成物でレンズシートを作製した場合、レンズがカーブし、輝度などの光学特性に問題が生ずる恐れがあるため「×」とし、20 mm 以下である場合を「○」、10 mm 以下である場合を「◎」とした。

本測定は紫外線の照射直後、および硬化膜を 60℃で 3 日間加熱した後に 85℃で 30 分再加熱した直後に行った。

【0053】

得られた結果を表 1 に示す。

【0054】

【表 1】

10

20

30

40

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(A)成分										
ネオポールV779	31	—	16	—	—	31	35	—	31	31
ネオポールV779MA	—	35	15	35	35	—	—	35	—	—
ニューフロンティアPHE	—	15.5	10	15.5	15.5	—	15.5	—	—	—
ライトエステルPO	15.5	—	5.5	—	—	—	—	15.5	15.5	6
ニューフロンティアBR-31	17	13	17	13	13	17	13	—	17	17
リポキシVR-77	10	10	10	—	—	10	10	10	10	10
(B)成分										
アロニックスM315	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	—	45
(C)成分										
Irgacure184	3	3	3	3	—	3	3	3	3	3
KIP150	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—
その他の成分										
1,9-ノナンジオールジアクリレート	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
アクリロイルモルホリン	16	16	16	16	16	16	16	16	21.5	16
ウレタンアクリレート	—	—	—	10	10	—	—	—	—	—
全アクリル系成分中のメタクリレート化合物(重量%)	15.5	35	20.5	35	35	0	0	58.1	15.5	4.6
硬化物物性										
屈折率	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57	1.57
透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
UV照射後	○	○	○	○	◎	×	×	○	×	○
加熱処理後	○	○	○	○	◎	×	×	○	×	○
反り	◎	○	○	○	◎	○	○	×	○	×
製造後(加工工程含む) +85°C×30分直後	◎	○	○	○	◎	○	○	×	○	×

【 0 0 5 5 】

ネオポール V 7 7 9 (日本ユピカ (株) 製) : テトラブロモビスフェノール A エポキシアクリレート、

ネオポール V 7 7 9 MA (日本ユピカ (株) 製) : テトラブロモビスフェノール A エポキシメタアクリレート、

ニューフロンティア PHE (第一工業製薬 (株) 製) : フェノキシエチルアクリレート、

ライトエステル PO (共栄社化学 (株) 製) : フェノキシエチルメタアクリレート、

ニューフロンティア BR-31 (第一工業製薬 (株) 製) : トリブロモフェノキシエチル

10

20

30

40

50

アクリレート、

リポキシVR-77（昭和高分子（株）製）：ビスフェノールAエポキシアクリレート、
アロニックスM315（東亜合成（株）製）：トリス（アクリロイルエチル）イソシアヌ
レート、

Irgacure 184（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）：1-ヒドロキシシ
クロヘキシルフェニルケトン、

KIP150（ランベルティ社製）：式（5）の開始剤

【0056】

表1より、本発明の（A）、（B）および（C）成分を含有する組成物の硬化物は、耐熱
性に優れ、かつ反りと変形が小さく、さらに屈折率が1.55以上と高く、特に光学部材 10
として有用であることがわかる。

【0057】

【発明の効果】

本発明の光硬化性組成物から得られる硬化物は、高屈折率を保持しつつ、耐熱性に優れ、
かつ変形が小さいので、プリズムレンズシート等の光学部材として特に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 高瀬 英明

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 山口 佳一

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

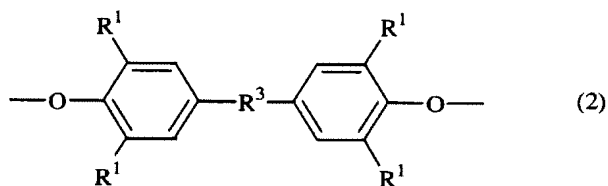
(72)発明者 田辺 隆喜

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J100 AL08P AL66P AL67Q BA02 BA03 BA04 BA05 BA06 BA08 BB03

BB18 BC43 BC75 CA04 CA05 CA06 DA23 DA63 JA32

【要約の続き】



(式 (1) および式 (2) において R^1 は水素原子、またはフッ素を除くハロゲン原子を示し、 R^2 は水素原子、フッ素を除くハロゲン原子、 $\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $\text{Ph}-$ 、または炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を示し、 R^3 は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す)

で表される構造を有する (メタ) アクリレートのうち少なくとも一種、

(B) (A) と異なる 3 官能以上の (メタ) アクリレート、

(C) 光ラジカル重合開始剤

を含有し、かつ、組成物中の全アクリル系成分の 5 ～ 50 重量% がメタクリレート化合物である光硬化性組成物。

【効果】 本発明の光硬化性組成物から得られる硬化物は、高屈折率を保持しつつ、耐熱性に優れ、かつ変形が小さいので、プリズムレンズシート等の光学部材として特に有用である。

【選択図】 なし